

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 237 937

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 25362

(54)

Pigments bis-azoïques nouveaux, leur préparation et leur utilisation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). **C 09 B 33/14.**

(22)

Date de dépôt **22 juillet 1974, à 15 h 44 mn.**

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le
20 juillet 1973, n. P 23 36 915.5 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 7 du 14-2-1975.

(71)

Déposant : Société dite : **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**. Société par actions,
résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

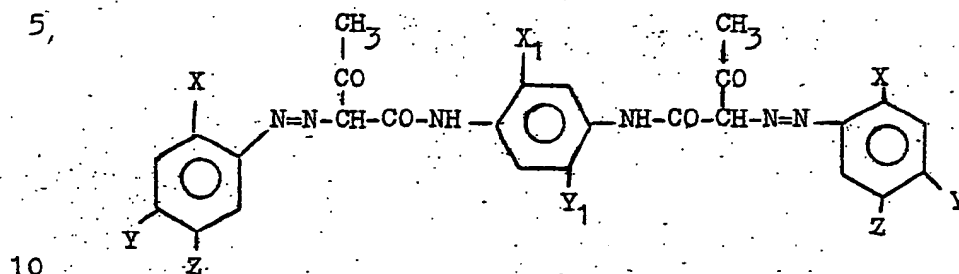
Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **André Casanova,**

La présente invention a pour objet des pigments bis-azoïques nouveaux, leur préparation et leur utilisation.

La Demanderesse a trouvé que l'on peut obtenir de nouveaux pigments bis-azoïques répondant à la formule



dans laquelle

X, Y et Z

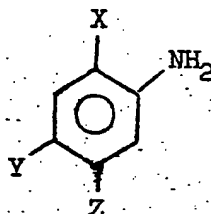
représentent chacun l'hydrogène, un groupe nitro, un groupe trifluorométhyle ou cyano, un groupe alkyle ou alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone, à condition que l'un des substituants au moins soit un groupe nitro, et

X₁ et Y₁

peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe méthyle, trifluorométhyle ou cyano, ou encore aminocarbonyl ou alcoxycarbonyl contenant de 1 à 5 atomes de carbone,

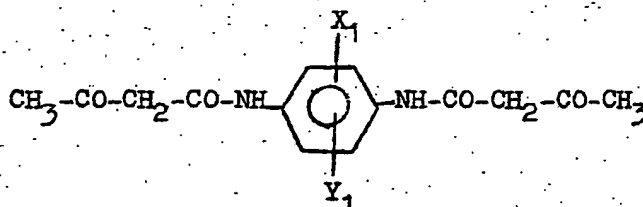
lorsqu'on couple le dérivé diazonium d'une amine de formule

25



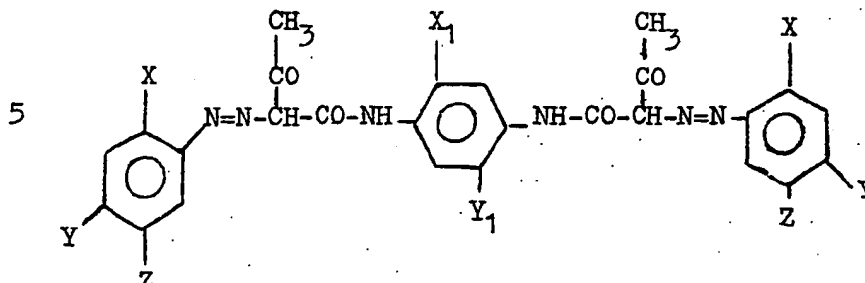
avec un 1,4-bis-acéto-acétylamino-benzène de formule

30



dans le rapport molaire de 2 : 1.

On préfère les pigments bis-azoïques de formule



- dans laquelle X, Y, Z représentent chacun un atome d'hydrogène,
 10 un groupe nitro, méthyle ou méthoxy, à condition qu'au moins l'un des substituants au moins soit un groupe nitro, et X₁ et Y₁ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou de chlore ou un groupe méthyle.

Comme composantes du diazonium particulièrement

- 15 précieuses, on citera, par exemple : l'o-nitro-aniline, la p-nitro-aniline, la 2-nitro-4-méthyl-aniline, la 2-nitro-4-méthoxy-aniline et la 2-méthoxy-5-nitro-aniline.

On obtient les composantes de copulation par réaction de dicétène ou d'ester acétylacétique avec les

- 20 phénylène-diamines correspondantes, par exemple :

- la 1,4-phénylène-diamine
- la 2-chloro-1,4-phénylène-diamine
- la 2-méthyl-1,4-phénylène-diamine
- la 2-trifluorométhyl-1,4-phénylène-diamine
- 25 la 2-cyano-1,4-phénylène-diamine
- la 2-méthoxycarbonyl-1,4-phénylène-diamine
- la 2-carbamoyl 1,4-phénylène-diamine
- la 2,5-dichloro-1,4-phénylène-diamine
- la 2,5-diméthyl-1,4-phénylène-diamine.

On peut effectuer la réaction de copulation de manière connue, par exemple en milieu aqueux, le cas échéant en présence d'agents de dispersion non ionogènes, à anions ou cations actifs et/ou en présence de solvants organiques. L'addition de sels d'acides résiniques naturels ou synthétiques peut être utile pour obtenir un pouvoir tinctorial optimal.

Mais on peut aussi effectuer la copulation dans ou en présence de solvants organiques, par exemple, d'alcools ou de diméthylformamide.

Pour obtenir le plein pouvoir tinctorial et une
5 structure cristalline particulièrement favorable il est souvent bon de chauffer le mélange réactionnel pour quelque temps et de le porter particulièrement à des températures au-dessus de 100°. Les pigments de l'invention fournissent des teintures particulièrement pures et solides lorsqu'on les soumet
10 après la copulation, comme gâteaux de filtration humides ou comme poudre sèche à un traitement postérieur avec des solvants organiques, comme la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le N-méthyl-pyrrolidone, des alcools, le glycol, l'éther monométhylque du glycol, l'acide acétique
15 glacial, le chlorobenzène, le dichlorobenzène ou le nitrobenzène, éventuellement sous pression à une température élevée. Dans quelque cas on arrive à une structure cristalline particulièrement favorable aussi par chauffage avec de l'eau à l'ébullition ou à des températures élevées sous pression,
20 éventuellement en ajoutant des agents de dispersion ainsi que, le cas échéant, en ajoutant des solvants organiques, par exemple ceux mentionnés ci-dessus.

Les nouveaux pigments bis-azoïques conviennent pour les applications les plus diverses, par exemple, pour la
25 préparation de colorants d'impression, de vernis et de colorants de dispersion pour la peinture ainsi que pour la teinture de solutions et de produits à base d'acétate de cellulose, de résines naturelles et de résines synthétiques, telles que les résines de polymérisation ou de condensation, par exemple des
30 amino- ou phénoplastes, ainsi qu'en polystyrène, en polyoléfines, par exemple le polyéthylène ou le polypropylène, des composés polyacryliques, des composés polyvinyliques par exemple le polychlorure de vinyle ou le polyacétate de vinyle, des polyesters, le caoutchouc, des résines de caséine ou de silicone.

35 Les nouveaux pigments conviennent en outre pour l'impression de pigment sur des substrats, en particulier des matières textiles fibreuses ou d'autres structures planiformes, par exemple le papier. On peut aussi utiliser les pigments dans d'autres domaines d'application, par exemple

sous forme finement dispersée pour la teinture d'acétate de
viscose ou d'éthers de cellulose, d'esters de cellulose, de
polyamides, de polyuréthanes, de polytéréphtalates d'éthylène-
glycol ou de polyacrylonitrile en masse filée ou pour la tein-
5 ture de papier.

On peut bien transformer les pigments de l'invention
dans les milieux mentionnés à cause de leurs propriétés
rhéologiques favorables. Ils présentent de bonnes solidités
à la lumière, aux influences atmosphériques et à la migration.
10 Ils se distinguent en particulier par des nuances de colorant
pures et un excellent pouvoir tinctorial. Ils sont stables à
l'égard de l'influence d'agents chimiques, surtout de solvants,
d'acides et d'alcalis.

Par rapport à des pigments bis-azoïques ayant
15 une structure similaire et dont les composantes de copulation
sont les mêmes mais les composantes du diazonium sont des
anilines substituées qui contiennent au lieu du groupe nitro
d'autres substituants, les pigments de l'invention excellent
par un pouvoir tinctorial considérablement élevé.

20 Les exemples suivants illustrent la présente
invention.

EXEMPLE 1 :

On délaie, pendant la nuit, 152 g de 3-nitro-4-
amino-toluène avec 750 ml d'acide chlorhydrique à 15 %, on
25 refroidit à 0-5°C avec environ 500 g de glace et on diazote
avec 172 g de solution de nitrite de sodium à 40 % sous la
surface. On agite la solution de sel diazoïque pendant 30 mi-
nutes et on l'ajoute après la clarification à la suspension
de la composante de copulation : à cet effet, on dissout
30 145 g de bis-acéto-acétylamino-benzène dans un mélange de
149 g de lessive de soude à 33 % et 2000 g d'eau et on l'in-
troduit sur un mélange de 3400 g d'eau, 2500 g de glace,
80 g d'acide acétique glacial et 15 g d'une solution aqueuse
à 10 % d'un produit de condensation de l'alcool stéarylique
35 et de 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Pendant la copulation on maintient le pH à 4,5
en ajoutant de la lessive de soude 2 N, on continue à agi-
ter pendant 30 minutes à 20°C, on chauffe à 35°C, on ajuste
le pH à 2,8 avec 150 g d'acide chlorhydrique à 30 % et on

chauffe à 95°C.

On maintient cette température pendant une heure, on refroidit à environ 75°C en introduisant 4000 g d'eau, on filtre le pigment et on lave jusqu'à ce que le mélange soit exempt de sel.

Après séchage on obtient 305 g d'un pigment jaune.

Par un traitement supplémentaire du pigment brut dans du chlorobenzène à 120°C pendant 4 heures, en éliminant ensuite le chlorobenzène par distillation à la vapeur d'eau et en filtrant le pigment de la solution aqueuse, le lavant et le séchant, on obtient un produit d'un grand pouvoir tinctorial qui a un grain mou et une nuance jaune moyenne.

EXEMPLE 2 :

Au lieu d'effectuer le traitement supplémentaire du pigment brut sec obtenu selon l'exemple 1, on peut aussi utiliser le gâteau de filtration humide ; à cet effet, on délaie 200 g de gâteau de filtration aqueux à 25 % avec 250 g de chlorobenzène et on le fait bouillir à reflux pendant 4 heures. On isole comme il a été décrit à l'exemple 1.

Au lieu de chlorobenzène on peut aussi mettre en oeuvre d'autres solvants, par exemple l'o-dichlorobenzène (1 heure à 130°C), le benzoate de méthyle (2 heures à 130°C) ou la pyridine (5 heures à 115°C).

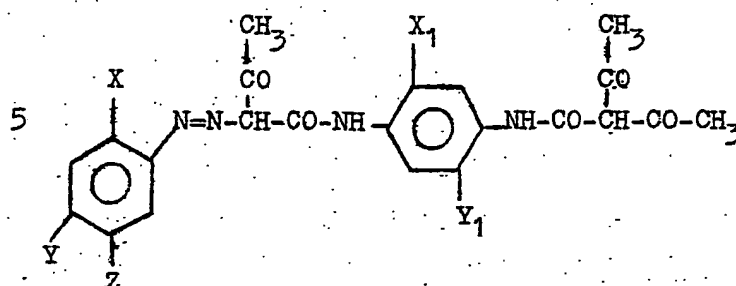
Le tableau suivant contient d'autres exemples de pigments bis-azoïques que l'on obtient par copulation des amines aromatiques diazotées (composante diazoïque) de la colonne I avec les dérivés bis-acéto-acétyles des diamines de la colonne II. La colonne III indique la nuance obtenue dans l'impression de livres (teinture à 15 %).

(voir tableau page suivante)

Ex. N°	Composante du diazonium		Dérivé bis-acéto- acétyle de la diamine	Teinture dans l'im- pression de livres
	I		II	III
5	3	o-nitro-aniline	1,4-diamino- benzène	jaune tirant sur le rouge
	4	p-nitro-aniline	1,4-diamino- benzène	jaune
	5	2-méthoxy-4-nitro- aniline	1,4-diamino- benzène	jaune tirant sur le rouge
10	6	2-méthoxy-5-nitro- aniline	1,4-diamino- benzène	jaune tirant sur le rouge
	7	2-nitro-4-méthoxy- aniline	1,4-diamino- benzène	orange tirant sur le rouge
15	8	2-méthyl-4-nitro- aniline	1,4-diamino- benzène	jaune
	9	2-nitro-4-méthoxy- aniline	1,4-diamino-2,5- diméthylbenzène	orange tirant sur le jaune
	10	2-méthoxy-4-nitro- aniline	1,4-diamino-2,5- diméthylbenzène	orange
20	11	2-nitro-4-méthyl- aniline	1,4-diamino-2- chlorobenzène	jaune
	12	2-nitro-4-méthyl- aniline	1,4-diamino-2- chloro-5-méthyl- benzène	jaune tirant sur le rouge
25	13	2-nitro-4-méthoxy- aniline	1,4-diamino-2- méthylbenzène	jaune tirant sur le rouge
	14	2-nitro-4-méthyl- aniline	1,4-diamino-2,5- dichlorobenzène	jaune
	15	2-nitro-4-trifluoro- méthyl-aniline	1,4-diaminobenzène	jaune
30	16	2-nitro-4-méthyl- aniline	1,4-diamino-2-tri- fluoro-méthyl- benzène	jaune
	17	2-nitro-4-cyano- aniline	1,4-diaminobenzène	jaune
35	18	2,4-dinitro- aniline	1,4-diamino-2-chloro- benzène	jaune tirant sur le rouge
	19	2,4-dinitro-6- méthyl-aniline	1,4-diamino-benzène	orange tirant sur le jaune
	20	2,4-dinitro-6- méthoxy-aniline	1,4-diamino-benzène	orange tirant sur le jaune
40	21	3-nitro-4,6- diméthoxy-aniline	1,4-diamino-benzène	jaune tirant sur le rouge
	22	4-nitro-3,6- diéthoxy-aniline	1,4-diamino-benzène	jaune tirant sur le rouge
45	23	2-méthoxy-5-nitro- aniline	1,4-diamino-2-méthoxy- carbonyl-benzène	jaune
	24	2-nitro-4-méthyl- aniline	1,4-diamino-2-carba- moyl-benzène	jaune

REVENDICATIONS

1.- Pigments bis-azoïques de formule



dans laquelle

10 X, Y, Z

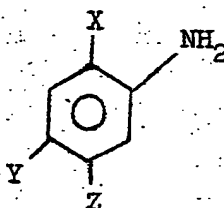
15

X₁ et Y₁

représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe nitro, un groupe trifluorométhyle ou cyano, un groupe alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, à condition que l'un des substituants au moins soit un groupe nitro, et sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupe méthyle, trifluorométhyle ou cyano.

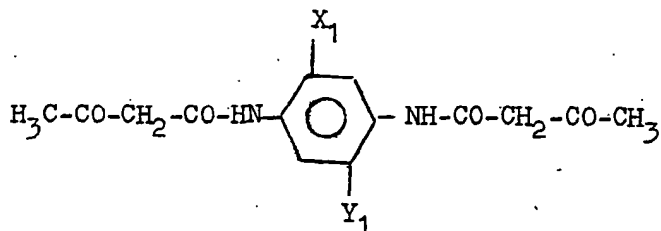
20

2.- Procédé de préparation des pigments disazoïques selon l'exemple 1, procédé caractérisé en ce que l'on couple des amines aromatiques diazotées de formule



dans laquelle X, Y et Z ont les significations données ci-dessus, avec des composantes de copulation de formule

(formule page suivante)



5 dans laquelle X_1 et Y_1 ont les significations données à la revendication 1.

3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on prépare les pigments dans un solvant organique.

4.- Procédé selon les revendications 2 et 3, caractérisé en ce que l'on soumet les pigments obtenus à un
10 traitement supplémentaire dans un solvant organique.

5.- Vernis, générateurs de vernis, solutions et produits en acétate de cellulose, en résines naturelles ou synthétiques en polystyrène, en polyoléfines, en composés polyacryliques ou polyvinyliques, en polyesters, en caoutchouc,
15 en résines de caséine et de silicone, du papier ou des fibres textiles en cellulose, en éthers de cellulose, en esters de cellulose, en polyamides ou en polyuréthanes, teints ou imprimés avec les pigments mentionnés à la revendication 1.

6.- Utilisation des pigments bis-azoïques indiqués
20 à la revendication 1 pour la teinture ou l'impression de vernis, de générateurs de vernis, de solutions, de produits en acétate de cellulose, en résines naturelles ou synthétiques, en polystyrène, en polyoléfines, en composés polyacryliques, en composés polyvinyliques en polyesters, en caoutchouc, en
25 résines de caséine ou de silicone, en papier ou en fibres textiles, de cellulose, d'éthers de cellulose, d'esters de cellulose, de polyamides ou de polyuréthanes.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.